

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-13749

⑮ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)1月17日
 C 08 L 55/02 LMF 7142-4 J
 C 08 K 3/22 LMB 7167-4 J
 C 08 L 67/02 LNZ B 8933-4 J
 71/10 LPB A 8933-4 J
 LQK 9167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑬ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-116501

⑰ 出 願 平2(1990)5月2日

⑱ 発 明 者 中 井 文 雄 滋賀県栗太郡栗東町蜂屋363
 ⑲ 発 明 者 松 崎 秀 隆 大阪府摂津市千里丘東5丁目14番の1
 ⑲ 発 明 者 近 藤 一 郎 兵庫県尼崎市塚口町4丁目27番の2
 ⑳ 出 願 人 住友ノーガツク株式 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 会社

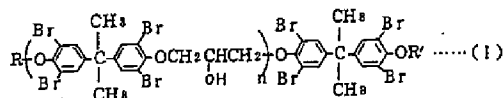
明 細 書

1. 発明の名称

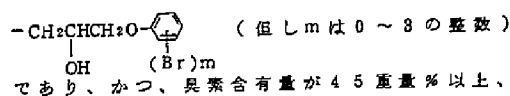
難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ゴム強化スチレン系樹脂(A)80~10重量%、飽和ポリエステル樹脂(B)10~85重量%、次式(1)で表わされる高分子量ハロゲン化合物(C)5~ $\frac{3}{5}$ 重量%およびアンチモン化合物(D)0~10重量%からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物。



(式中 n は平均重合度で4~ $\frac{3}{5}$ 0の整数、RおよびR'はそれぞれ独立に水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基または



エポキシ当量が10000グラム/モル以上である。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ゴム強化熱可塑性樹脂、飽和ポリエステル樹脂ならびに特定構造のハロゲン化合物からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

ABS樹脂やAES樹脂に代表されるゴム強化スチレン系樹脂と飽和ポリエステル樹脂とからなる樹脂組成物は、耐薬品性改良ゴム強化スチレン系樹脂又は耐衝撃性改良飽和ポリエステル樹脂として期待されている。しかしながら、かかる樹脂組成物は可燃性材料であるため、難燃性、例えば米国アンダーライターズラボラトリーズ(UL)規格94に基づく自己消火性(V-0、V-1、V-2クラス)を必要とする電気・電子機器への使用にあたっては制約を受けている。

難燃化方法としては、すでにテトラブロモビスフェノールA (TBA)、デカブロモジフェニルエーテル (DBDE)、臭素化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン化合物又はそれらとアンチモン化合物との組み合わせが知られているが、これらの化合物を配合することにより、難燃化を図ることができるものの、樹脂組成物の特長である耐熱性、耐衝撃性、加工性が著しく低下するといった問題がある。

又、パーソナルコンピュータやファクシミリなど窓際で使用される機器用材料においては耐光性も要求されている。

(問題点を解決するための手段)

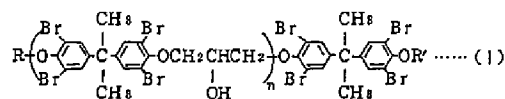
本発明者は、かかる問題点に鑑み鋭意検討を行った結果、特定構造のハロゲン化合物を用いることにより、樹脂組成物の特長である優れた耐熱性、耐衝撃性及び加工性を維持することなく、熱安定性及び耐光性を著しく改善してなる難燃性組成物を見出し、本発明に到達したものである。

詳細に説明する。

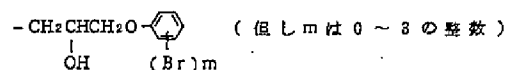
本発明におけるゴム強化スチレン系樹脂(A)とは、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるグラフト共重合体または該グラフト共重合体と、芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られる芳香族ビニル系重合体との混合物である。

ゴム強化スチレン系樹脂(A)を構成するゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のジエン系ゴム状重合体およびエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、アクリル系ゴム状重合体、塩素化ポリエチレン等の非ジエン系ゴム状重合体が例示され、1種又は2種以上使用することができる。これらのゴム状重合体は乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸濁重合等により製造される。

すなわち、本発明は、ゴム強化スチレン系樹脂(A) 80~100%、飽和ポリエステル樹脂(B) 10~85重量%、次式(I)で表わされる高分子量ハロゲン化合物(C) 5~35重量%およびアンチモン化合物(D) 0~10重量%からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物を提供するものである。



(式中nは平均重合度で4~30の整数、RおよびR'はそれぞれ独立に水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基または



であり、かつ、臭素含有量が45重量%以上、エポキシ当量が10000グラム/モル以上である。)

本発明の難燃性樹脂組成物について、以下に

なお、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体の粒子径およびゲル含有率については特に制限はないが、平均粒子径0.1~1μmおよびゲル含有率0~95%であることが好ましい。

芳香族ビニル系化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、α-メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にスチレン、α-メチルスチレンが好ましい。

芳香族ビニル系化合物と共重合可能な他のビニル系化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタク

リレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系化合物が例示され各々1種又は2種以上用いることができる。特にアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよびN-フェニルマレイミドが好ましい。

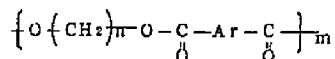
グラフト重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合またはこれらを組み合わせる方法が用いられる。

グラフト共重合体と混合して用いられる芳香族ビニル系重合体を構成する芳香族ビニル系化合物および共重合可能な他のビニル系化合物としては、各々グラフト共重合体に用いられるものと同一の群から任意の1種又は2種以上を選択して用いることができる。また、該重合体の重合方法としては、公知の乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合またはこれらを組み合わせ

た方法が用いられる。

ゴム強化スチレン系樹脂(A)におけるゴム状重合体と化合物との構成比には制限はないが、好ましくはゴム状重合体5~80重量%、化合物95~20重量%である。またかかる化合物における芳香族ビニル系化合物と他のビニル系化合物との構成比にも特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物10~100重量%、特に80~70重量%、他のビニル系化合物90~0重量%、特に70~80重量%が好ましい。

又、本発明の難燃性樹脂組成物を構成する飽和ポリエステル樹脂(B)とは、次の一般式で示される樹脂である。



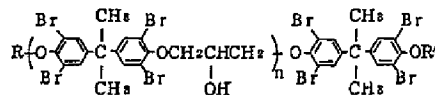
(但しn及びmは整数、又Arは芳香族基)

一般にはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5(又は2,5又は2,6)-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、

ブチレングリコール、ヘキソレングリコール、1,4-シクロヘキサジタノール等のジオールとの重縮合反応、または、上述の芳香族ジカルボン酸のエステルとジオールとでエステル交換反応を行った後に加熱してなる重縮合反応により得られる。

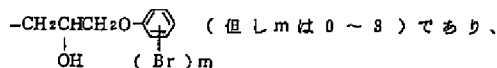
具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート-テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート-イソフタレートなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にポリブチレンテレフタレートが好ましい。又、分子量にも特に制限はないが粘度平均分子量20,000~40,000のものが好ましい。

本発明で用いられる高分子量ハロゲン化合物(C)とは、次式で表わされる化合物である。



平均重合度“n”は4~80であり、4未満では最終組成物の耐衝撃性、耐熱性ならびに熱安定性が劣り、又80を超すと加工性が劣る。耐衝撃性、耐熱性、熱安定性および加工性のバランス面より平均重合度6~25、特に10~25が好ましい。

R及びR'は水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基または



R及びR'のいずれもがハロゲン化フェニル基、特にトリプロフェニルであることが最終組成物の熱安定性および難燃性の面より好ましい。

臭素含有量は45重量%以上であり、それ未満では最終組成物の難燃性に劣る。特に好ましくは50重量%以上である。

さらに、エポキシ当量は10000グラム／モル以上であり、それ未満では最終組成物の熱安定性に劣る。特に20000グラム／モル以上100000未満が好ましい。

なお、高分子量ハロゲン化合物(C)の軟化点には特に制限はないが、最終組成物の耐衝撃性および耐熱性の面より180～210℃のものが特に好ましい。

高分子量ハロゲン化合物(C)の製造としては次のような方法が挙げられる。

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と臭素化フェノール(特に好ましくはトリプロモフェノール)とを水酸化リチウム等の塩基性触媒の存在下、加熱反応させる。この反応により該エポキシ樹脂の末端エポキシ基の多くが臭素化フェノールとなり、一部エポキシ基として残存した高分子量ハロゲン化合物となる。

本発明において用いることのできるアンチモン化合物(D)としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられ、一種又は二種

以上用いることができる。

アンチモン化合物(D)を上述の高分子量ハロゲン化合物(C)と併用することができ、アンチモン化合物-公知の難燃剤(TBA、DBD E又は臭素化ポリカーボネートオリゴマー)併用系に比べブレートアウトが少なく、耐光性も良好である。

本発明の難燃性樹脂組成物は、上述のゴム強化スチレン系樹脂(A)80～10重量%、飽和ポリエステル樹脂(B)10～85重量%、高分子量ハロゲン化合物(C)5～35重量%およびアンチモン化合物(D)0～10重量%からなる。この範囲外では目的とする性能を有する組成物を得ることができない。耐衝撃性、耐熱性、加工性、熱安定性、難燃性、耐光性等の面より(A)75～12重量%、(B)20～80重量%、(C)8～25重量%、(D)0～5重量%が好ましい。

上述の各成分の混合順序ならびに混合方法に何ら制限はなく一括混合をはじめ特定成分を予

備混合した後に残る成分を混合することができる。又、バンバリーミキサー、ロール、押出機等の公知の方法を採用することができる。

なお、混合時に、必要に応じて帯電防止剤、滑剤、染料、可塑剤、離型剤、充填剤等を配合することができる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。部数および%は重量基準で示す。

参考例-1 (ABS樹脂-1)

ポリブタジエン50部、スチレン³5部およびアクリロニトリル15部を公知の乳化グラフト重合してなるグラフト重合体とスチレン75部およびアクリロニトリル25部を公知の懸濁重合してなる共重合体とからなるゴム分20%のゴム強化スチレン系樹脂(ABS樹脂-1)を得た。

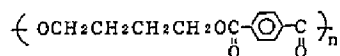
参考例-2 (ABS樹脂-2)

ABS樹脂-1に用いられたグラフト重合体とα-メチルスチレン75部およびアクリロニトリル25部を公知の乳化重合してなる共重合

体とからなるゴム分15%のゴム強化スチレン系樹脂(ABS樹脂-2)を得た。

参考例-3 (PBT)

下記一般式で示される粘度平均分子量80,000のポリブタレンテレフタレート。



参考例-4～12

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とトリプロモフェノールとを水酸化リチウムの存在下、200℃で反応させた。かかる合成条件を変更することにより、平均重合度、臭素含有量又はエポキシ当量の相異なる高分子量ハロゲン化合物8種(C-1～4、X-1～4)を得た。

参考例-13

アンチモン化合物として市販の三酸化アンチモン(Sb₂O₃)を用いた。

実施例および比較例

上述の参考例で得られたゴム強化スチレン系樹脂(ABS樹脂)、飽和ポリエステル樹脂、

高分子量ハロゲン化合物（又は公知の難燃剤）
およびアンチモン化合物を表-1～3に示され
る配合比率にて混練し、各種組成物を得た。
得られた組成物の特性を表-1～3に示す。

表-1

	実施例		実施例		実施例		比較例		比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成（％）										
WABS-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
CBPT	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
高分子量ハロゲン化合物	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
一種類	C-1	C-2	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3	C-3
一種類										
①平均重合度	5	15	30	2	5	30	2	5	30	30
②臭素含有量	54	58	58	58	58	58	58	58	58	58
③エポキシ当量	30000	90000	90000	11000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
④軟化点	154	188	205	100	160	160	160	160	160	210
⑤Sb ₂ O ₃	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
特性										
○ノックアウト	12	13	13	10	7	8				
1/4インチ、2 ³ ℃、 $\eta_p \cdot cm/cm$										
○加熱変形温度										
1/4インチ、254psi、℃	82	86	87	78	84	88				
○流動性										
240℃、10%/min、9/10分	20	17	13	30	19	12				
○燃焼性										
UL-94、1/8インチ	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0				
○熱安定性	○	○	○	○	○	○				
○耐光性	4	3	3	5	4	2				

※ 射出成形機中に240℃、10分間加熱させた後、試験片を形成し、未溶製品との色調を比較

※ 色調を比較。○：変色なし、×：変色あり

※ サンシャインクエークターで100時間曝露した後、着色し、未溶製品との色調を比較

表-3

	実施例 6	比較例 8	実施例 7
一組成-(%)			
(A) ABS-2	50	50	35
(B) PBT	30	30	45
(C) 高分子量ハロゲン化合物	16	16	15
一糖類-	C-2	X-2	C-4
一糖油-			
① 平均重合度	15	5	20
② 臭素含有量	53	54	54
③ エポキシ当量	90000	3000	60000
④ 軟化点	183	160	195
(D) Sb ₂ O ₃	4	4	5
一特性-			
○ノック付アイソット ³	18	14	15
1/4インチ、2 $\frac{1}{2}$ ℃、 η_p ・cm/cm			
○加熱変形温度	97	94	98
1/4インチ、264 psi、℃			
○流動性			
240℃、10 η_p /d、 η /10分	8	10	7
○燃焼性			
UL-94、1/8インチ	V-0	V-0	V-0
○熱安定性	○	×	○
○耐光性	4	5	3

※1 デカブROMジフェニルエーテル

※2 テトラブROMビスフェノールA

表-2

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 4	実施例 5	実施例 7
一組成-(%)						
(A) ABS-1	50	50	50	65	13	5
(B) PBT	30	30	30	15	70	80
(C) 高分子量ハロゲン化合物	16	15	16	15	17	15
一糖類-	X-4	DBDO	TBA	C-2	C-4	C-2
一糖油-		※1	※2			
① 平均重合度	50	—	—	15	20	15
② 臭素含有量	54	83	59	53	54	53
③ エポキシ当量	30000	—	—	90000	60000	90000
④ 軟化点	>220	—	—	183	195	183
(D) Sb ₂ O ₃	4	4	4	4	0	0
一特性-						
○ノック付アイソット ³	11	9	8	15	11	6
1/4インチ、2 $\frac{1}{2}$ ℃、 η_p ・cm/cm						
○加熱変形温度	87	85	77	86	85	84
1/4インチ、264 psi、℃						
○流動性						
240℃、10 η_p /d、 η /10分	7	10	32	19	10	13
○燃焼性						
UL-94、1/8インチ	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
○熱安定性	○	×	×	○	○	○
○耐光性	3	18	14	4	2	8

(発 明 の 効 果)

本発明は、従来公知の難燃性樹脂組成物に比べ、熱安定性はもとより耐熱性、耐衝撃性、加工性ならびに耐光性に優れた組成物を提供するものである。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社